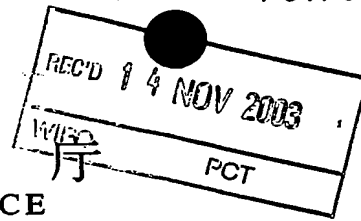


Rec'd PCT/PTO 25 APR 2005  
JP 03713538  
23.10.03



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 0 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 1 5 6 0 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 1 5 6 0 5 ]

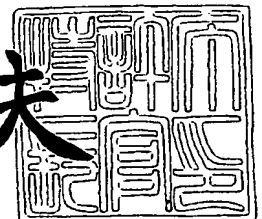
出      願      人                      富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年    8 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 0 3 9 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 312712F249

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 1/00  
G02F 1/13  
C08L 1/12

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 川西 弘之

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101719

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 1 0 号 野口特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 恭弘

【電話番号】 03-3519-7788

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081571

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909596

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セルロースアシレートフィルムの製造方法、光学補償フィルム、偏光板、及び画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セルロースアシレート (a)、可塑剤、レターデーション制御剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤の少なくとも 1 つの添加剤 (b) 及び有機溶媒 (c) からなるセルロースアシレート溶液であって、該添加剤 (b) の有機溶媒への溶解熱  $\Delta H_0$  が、セルロースアシレート (a) のみを溶解させた溶液への溶解熱  $\Delta H_s$  より大きく、 $\Delta H_0 - \Delta H_s$  が  $0.3 \text{ kcal/mol}$  以上であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 2】 セルロースアシレート (a)、レターデーション制御剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤の少なくとも 1 つの添加剤 (b')、可塑剤 (b1) 及び有機溶媒 (c) からなるセルロースアシレート溶液であって、該添加剤 (b') の有機溶媒への溶解熱  $\Delta H_0$  が、可塑剤 (b1) のみを溶解させた溶液への溶解熱  $\Delta H_s$  より大きく、 $\Delta H_0 - \Delta H_s$  が  $0.3 \text{ kcal/mol}$  以上であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 3】 セルロースアシレート (a)、レターデーション制御剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤の少なくとも 1 つの添加剤 (b')、可塑剤 (b1) 及び有機溶媒 (c) からなるセルロースアシレート溶液であって、該添加剤 (b') の有機溶媒 (c) への溶解熱  $\Delta H_0$  が、セルロースアシレート (a) と可塑剤 (b1) を溶解させた溶液への溶解熱  $\Delta H_s$  より大きく、 $\Delta H_0 - \Delta H_s$  が  $0.3 \text{ kcal/mol}$  以上であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 において該溶解熱の差  $\Delta H_0 - \Delta H_s$  が  $0.6 \text{ kcal/mol}$  以上であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～4 いずれか 1 つに記載の製造方法で作製したセル

ロースアシレートフィルムを使用することを特徴とする光学補償フィルム。

【請求項 6】 該添加剤が少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物であって、該セルロースアセテート 100 質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を 0.01 乃至 20 質量部含むことを特徴とする請求項 1～4 いずれか 1 つに記載の製造方法により製造したセルロースアシレートフィルムを使用することを特徴とする光学補償フィルム。

【請求項 7】 請求項 5 又は 6 に記載の光学補償フィルムと偏光膜又は偏光板を積層した偏光板。

【請求項 8】 請求項 5 又は 6 に記載の光学補償フィルムまたは、請求項 7 に記載の偏光板を少なくとも 1 枚以上用いた画像表示装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、セルロースアシレート溶液、セルロースアシレートフィルム、及び光学補償フィルムの製造方法に関する。さらにこの光学補償フィルムを使用した偏光板及びそれを適用した画像表示装置（反射型または半透過型液晶表示装置）に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

セルロースアシレートフィルムは、その強靱性と難燃性、光学的等方性から各種の写真材料や光学材料に用いられている。セルロースアシレートフィルムは一般にソルベントキャスト法により製造される。ソルベントキャスト法ではセルロースアシレートを溶媒中に溶解した溶液（ドープ）を支持体上に流延し、乾燥により溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。ソルベントキャスト法では平面性に優れたフィルムを製造することができる。ソルベントキャスト法では、ドープを支持体上へ流延してから、支持体上の成形フィルムを剥離するまでに要する時間を短縮して、製膜工程の生産性を向上させることが課題になっている。このため高濃度ドープを冷却ドラム上に流延することにより、流延後、剥ぎ取りまでの時間を短縮することが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

## 【0003】

ソルベントキャスト法に用いる溶媒は、単にセルロースアシレートを溶解するだけでなく、様々な要件を満たす必要がある。すなわち、平面性に優れ、厚みの均一なフィルムを経済的に効率良く製造するためには、適度な粘度とポリマー濃度を有する保存安定性に優れた溶液を調整する必要がある。ドープについては、ゲル化が容易であることや支持体からの剥離が容易であることも要求される。そのようなドープを調整するためには、溶媒の種類を選択が極めて重要である。溶媒については、蒸発が容易でフィルム中の残留量が少ないことも要求される。これらの理由から数種類の溶媒を混合させてセルロースアシレートを混合溶媒系に溶解させる場合が多い。

## 【0004】

セルロースアシレートフィルムを光学補償シートとして使用する場合、光学的機能を付与する為に、機能性添加剤をセルロースアシレートフィルムに添加することがある。添加剤の重量%が少ない、或いは乾燥時の負荷が小さい場合には、機能性添加剤を添加することが可能であったが、所望の添加量が多い、或いは、乾燥負荷が大きい場合には、機能性添加剤がフィルム表面へ滲み出す（ブリードアウト、泣き出し）現象が発生した。泣き出しが発生すると、面状が汚れ、優れた面状のフィルムを得ることができない。また、製造工程を汚染し、連続した安定製造ができないという問題が生じる。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特公平5-17844号公報

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この泣き出しを防止する有効な方法が見つからず、泣き出しを抑えて良好な面状のフィルムを得る技術が要望されていた。

本発明の目的は、セルロースアシレートフィルム及びセルロースアシレートフィルムからなる光学補償フィルムの製造方法において、特に光学補償フィルムの添加剤（可塑剤、レターデーション制御剤や紫外線吸収剤など）が、製造工程中

、フィルム表面から析出する（泣出す）のを防ぎ、優れた面状のフィルムを生産性良く、効率的に提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記の課題を解決する鋭意検討した結果、この泣き出しは、レターデーション制御剤がセルロースアシレート、可塑剤、或いはセルロースアシレートと可塑剤の混合系などから受ける安定化エネルギーの大きさに左右されることを見出し、本発明を完成させたものである。また、本発明者はセルロースアシレートと少なくとも2種類以上の有機溶媒からなるセルロースアシレート溶液を乾燥していく過程において、添加剤に対して溶解性の乏しい有機溶媒（以下、「貧溶媒」と略記する。）の比率が、乾燥中のドープ、あるいはゲル中で増加し、溶液系内から受ける安定化エネルギーが減少することで泣出すことを見出し、本発明を完成させたものである。

本発明の上記課題は、下記（1）～（8）により達成された。

（1） （a）セルロースアシレート、（b）可塑剤、レターデーション制御剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤の少なくとも1つの添加剤及び（c）有機溶媒からなるセルロースアシレート溶液であって、該添加剤（b）の有機溶媒への溶解熱 $\Delta H_0$ が、（a）セルロースアシレートのみを溶解させた溶液への溶解熱 $\Delta H_s$ より大きく、 $\Delta H_0 - \Delta H_s$ が $0.3 \text{ kcal/mol}$ 以上であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法、

（2） （a）セルロースアシレート、（b'）レターデーション制御剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤の少なくとも1つの添加剤、（b1）可塑剤及び（c）有機溶媒からなるセルロースアシレート溶液であって、該添加剤（b'）の有機溶媒への溶解熱 $\Delta H_0$ が、（b1）可塑剤のみを溶解させた溶液への溶解熱 $\Delta H_s$ より大きく、 $\Delta H_0 - \Delta H_s$ が $0.3 \text{ kcal/mol}$ 以上であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法、

（3） （a）セルロースアシレート、（b'）レターデーション制御剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤の少なくとも1つの添加剤、（b1）可塑剤及び（c）有機溶媒からなるセルロースアシレート溶液であって、該添加剤（b'）の有機

溶媒への溶解熱 $\Delta H_0$ が、(a) セルロースアシレートと (b 1) 可塑剤を溶解させた溶液への溶解熱 $\Delta H_s$ より大きく、 $\Delta H_0 - \Delta H_s$ が $0.3 \text{ kcal/mol}$ 以上であることを特徴とするセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法、

(4) (1) ~ (3) において該溶解熱の差 $\Delta H_0 - \Delta H_s$ が $0.6 \text{ kcal/mol}$ 以上であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

(5) (1) ~ (4) いずれか 1 つに記載の製造方法で作製したセルロースアシレートフィルムを使用することを特徴とする光学補償フィルム。

(6) 該添加剤が少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物であって、該セルロースアシレート 100 質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を 0.01 乃至 20 質量部含むことを特徴とする (1) ~ (4) いずれか 1 つに記載の製造方法により製造したセルロースアシレートフィルムを使用することを特徴とする光学補償フィルム。

(7) (5) 又は (6) に記載の光学補償フィルムと偏光膜又は偏光板を積層した偏光板。

(8) (5) 又は (6) に記載の光学補償フィルムまたは、(7) に記載の偏光板を少なくとも 1 枚以上用いた画像表示装置。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

##### 〔セルロースアシレート〕

まず、本発明のセルロースアシレートフィルム及びその製造方法に使用されるセルロースアシレートについて詳細に記載する。本発明で使用するセルロースアシレートは本発明の効果を発現する限りにおいて特に限定されない。そして、本発明においては異なる 2 種類以上のセルロースアシレートを混合して用いても良い。しかし、その中でも好ましいセルロースアシレートは以下の素材を挙げることができる。すなわち、セルロースアシレートが、セルロースの水酸基への置換度について下記式 (I) ~ (III) の全てを満足するセルロースアシレートである。

$$(I) \quad 2.6 \leq SA + SB \leq 3.0$$

$$(II) \quad 2.0 \leq SA \leq 3.0$$

$$(III) \quad 0 \leq SB \leq 0.8$$

式中 SA 及び SB はセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換基を表し、SA はアセチル基の置換度、また SB は炭素原子数 3 ～ 22 のアシル基の置換度である。

#### 【0009】

セルロースを構成する  $\beta$ -1, 4 結合しているグルコース単位は、2 位、3 位および 6 位に遊離の水酸基を有している。セルロースアシレートは、これらの水酸基の一部または全部をアシル基によりエステル化した重合体（ポリマー）である。アシル置換度は、2 位、3 位および 6 位のそれぞれについて、セルロースがエステル化している割合（100% のエステル化は置換度 1）を意味する。本発明では、水酸基の SA と SB の置換度の総和は、より好ましくは 2.7 ～ 2.96 であり、特に好ましくは 2.80 ～ 2.95 である。また、SB の置換度は好ましくは 0 ～ 0.8 であり、特に好ましくは 0 ～ 0.6 である。さらに SB はその 28% 以上が 6 位水酸基の置換基であるが、より好ましくは 30% 以上が 6 位水酸基の置換基であり、さらに好ましくは 31% が、特に好ましくは 32% 以上が 6 位水酸基の置換基である。また更に、セルロースアシレートの 6 位の SA と SB の置換度の総和が 0.8 以上であり、さらに好ましくは 0.85 であり特に好ましくは 0.90 であるセルロースアシレートフィルムもあげることができる。

#### 【0010】

本発明に用いられるセルロースアシレートの炭素数 3 ～ 22 のアシル基（SB）としては、脂肪族基でもアリール基でもよく特に限定されない。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。これらの好ましい SB としては、プロピオニル、ブタノイル、ケプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサ



デカノイル、オクタデカノイル、iso-ブタノイル、t-ブタノイル、シクロヘキサンカルボニル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などを挙げることができる。これらの中でも、好ましいSBは、プロピオニル、ブタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイル、t-ブタノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイルなどである。

#### 【0011】

本発明は、機能性添加剤（Re調整剤、可塑剤や紫外線吸収剤など）を含有する、好ましくは酢化度57.0%～62.5%のセルロースアシレートフィルムにおいて、乾燥条件によっては発生しやすくなる添加剤の滲み出しを、添加剤の安定化エネルギーを増すことにより改善したものである。以下に本発明の詳細についてセルロースアシレートとしてセルロースアセテートを代表例として説明する。しかしながら、本発明は広くセルロースアシレートの製造方法について適用できることは言うまでもない。

#### 【0012】

##### [セルロースアセレートフィルム]

本発明にはセルロースアセレートフィルムが好ましく使用され、具体的には酢化度が57.0%乃至62.5%であるセルロースアセテートを使用することが好ましい。特に酢化度が58.0%乃至62.0%であることが好ましい。

酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、アセチル化度の測定および計算をASTM:D-817-91（セルロースアセテート等の試験法）に従い行なう。

#### 【0013】

セルロースエステルの粘度平均重合度(DP)は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。

また、本発明に使用するセルロースアセテートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる $M_w/M_n$  ( $M_w$ は質量平均分子量、 $M_n$ は数平均分子量)の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な $M_w/M_n$ の値としては、1.0乃至1.7であることが好ましく、1.3乃至1.65であることがさらに好ましく、1.4乃至1.6であることが最も好ましい。

光透過率が80%以上であるセルロースアセテートフィルムを用いる事が好ましい。

本発明に使用するセルロースアセテートは、以降で述べるように光学特性を発現するための添加剤（レターデーション制御剤）、機械的物性を改良するための可塑剤、などの添加剤を主に含む。レターデーション制御剤は広義での紫外線吸収剤として、ここでは定義するが、特に光学特性を発現する添加剤であるという意味の時には、レターデーション制御剤として表記する。

#### 【0014】

このようなセルロースアシレート、添加剤（可塑剤、UV剤、レターデーション制御剤）を溶剤に溶解するが、添加剤のしみ出しを起こりにくくするために本発明では下記要件を満足する。

（1）有機溶媒に添加剤を溶解させた時に生じる溶解熱（ $\Delta H_0$ ）が、有機溶媒にセルロースアシレートを溶解させた溶液に添加剤を溶解させた時に生じる溶解熱（ $\Delta H_1$ ）よりも大きくなるように溶解する。ここで溶解熱（吸熱量）が大きいとは、 $\Delta H$ の絶対値が大きいことを表している。溶解熱 $\Delta H_0$ は溶剤が添加剤を溶解するのに必要な熱量（吸熱）であり、溶解熱 $\Delta H_1$ が $\Delta H_0$ よりも小さいことは、添加剤が溶剤に溶解すると同時にセルロースアシレートに安定化されていることを示す。その安定化の度合いは $\Delta H_0 - \Delta H_1$ により表される。即ちこの安定化の度合いが大きいほど、添加剤はセルロースアシレートとの相互作用が強くしみ出しが起こりにくい状態であることを示している。

#### 【0015】

（2）有機溶媒に添加剤1（レターデーション制御剤）を溶解させた時に生じる溶解熱（ $\Delta H_0$ ）が、有機溶媒に添加剤2（可塑剤）を溶解させた溶液に、添加剤1を溶解させた時に生じる溶解熱（ $\Delta H_1$ ）よりも大きくなるように溶解する。ここで溶解熱（吸熱量）が大きいとは、 $\Delta H$ の絶対値が大きいことを表している。溶解熱 $\Delta H_0$ は溶剤が添加剤を溶解するのに必要な熱量（吸熱）であり、溶解熱 $\Delta H_1$ が $\Delta H_0$ よりも小さいことは、添加剤が溶剤に溶解すると同時に添加剤2（可塑剤）に安定化されていることを示す。その安定化の度合いは $\Delta H_0 - \Delta H_1$ により表される。即ちこの安定化の度合いが大きいほど、添加剤は添加剤2（可

塑剤)との相互作用が強く滲み出しが起こりにくい状態であることを示している。

#### 【0016】

(3) 有機溶媒に添加剤 1 (レターデーション制御剤) を溶解させた時に生じる溶解熱 ( $\Delta H_0$ ) が、有機溶媒にセルロースアシレートと添加剤 2 (可塑剤) を溶解させた溶液に、添加剤 1 を溶解させた時に生じる溶解熱 ( $\Delta H_1$ ) よりも大きくなるように溶解する。ここで溶解熱 (吸熱量) が大きいとは、 $\Delta H$  の絶対値が大きいことを表している。溶解熱  $\Delta H_0$  は溶剤が添加剤を溶解するのに必要な熱量 (吸熱) であり、溶解熱  $\Delta H_1$  が  $\Delta H_0$  よりも小さいことは、添加剤 1 が溶剤に溶解すると同時にセルロースアシレートと添加剤 2 に安定化されていることを示す。その安定化の度合いは  $\Delta H_0 - \Delta H_1$  により表される。即ちこの安定化の度合いが大きいほど、添加剤はセルロースアシレートと添加剤 2 との相互作用が強く滲み出しが起こりにくい状態であることを示している。

#### 【0017】

このような特性を有するセルロースアシレート溶液は以下の方法により達成できる。即ち本発明では、溶解熱から推定される安定化エネルギーが溶媒組成、添加剤種に依存しそれらを調整することで泣出しを改善できることを見出した点がポイントである。

#### 【0018】

滲み出しを起こりにくくするためには、溶解熱から推定される安定化度 ( $\Delta H_0 - \Delta H_s$ ) が  $0.3\text{kcal/mol}$  以上、より好ましくは  $0.6\text{kcal/mol}$  以上、さらに好ましくは  $1\text{kcal/mol}$  以上であればよい。レターデーション制御剤に安定化を及ぼす因子は、セルロースアシレートや可塑剤、マット剤などの添加剤など、どれでもよい。1つで安定化されるよりも、数種で安定化されるほうが溶液系内にとってはよい。

安定化度は、濃厚溶液 (ドープ) 調整時の溶媒組成、添加剤の種類で調整できる。メチクロ、メタノールの組成を適当に調整することで、セルロースアシレートが溶剤中で安定して存在し、かつ添加剤を安定化させることができる。また、ドープをバンド上に流延し乾燥過程で溶剤組成が変化していく場合には、安定化

度の大きい溶媒組成での滞留時間が長いほど、安定化度が大きく泣き出しが起こりにくい。

#### 【0019】

[ヘイズ]

フィルムのヘイズは下記の式にしたがって算出され、ヘイズは2.0%以下が好ましく、1.0%以下がさらに好ましく、0.6%以下が最も好ましい。

$$\text{ヘイズ (HZ)} = \text{拡散 (D)} / \text{全透過率 (T)} \times 100 \quad (\%)$$

#### 【0020】

以上のような光学的性質を有するセルロースアセテートフィルムは、以下に述べる材料により製造することができる。

#### 【0021】

レターデーション制御剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい（国際特許出願公開WO00/65384号参照）。

#### 【0022】

[セルロースアセテートフィルムの製造]

ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、ポリマー材料を有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。

本発明のセルロースアセテートフィルムの製造を、セルロースアセテートを例に具体的に説明する。

#### 【0023】

(ハロゲン化炭化水素を含む混合溶媒)

本発明の製造方法は、塩素化炭化水素を含む混合溶媒にも、塩素化炭化水素を含まない混合溶媒にも適用できるが、塩素化炭化水素を含む混合溶媒に好ましく適用できる。

前者の混合溶媒としては、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含む混合溶媒であることが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エー

テル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

#### 【0024】

炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。

#### 【0025】

二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。

ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

#### 【0026】

（ハロゲン化炭化水素を含まない混合溶媒）

本発明に使用するセルロースアシレーートの溶解には、塩素系炭化水素等のハロゲン化炭化水素を含まない混合溶媒を使用することもできる。このいわゆる非塩素系の混合有機溶媒については、いろいろな観点から選定されるが、好ましくは

以下のとおりである。すなわち、本発明のセルロースアシレートの好ましい溶媒は、互いに異なる 3 種類以上の混合溶媒（第 1 の溶媒、第 2 の溶媒、及び第 3 の溶媒）であって、第 1 の溶媒が酢酸メチル、酢酸エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、アセトン、ジオキソラン、ジオキサンから選ばれる少なくとも一種またはそれらの混合液であり、第 2 の溶媒が炭素原子数が 4 ～ 7 のケトン類またはアセト酢酸エステルから選ばれ、第 3 の溶媒として炭素数が 1 ～ 10 のアルコールまたは炭化水素から選ばれ、より好ましくは炭素数 1 ～ 8 のアルコールである。なお第 1 の溶媒が、2 種以上の溶媒の混合液である場合は、第 2 の溶媒がなくてもよい。第 1 の溶媒は、さらに好ましくは酢酸メチル、アセトン、蟻酸メチル、蟻酸エチルあるいはこれらの混合物であり、第 2 の溶媒は、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセチル酢酸メチルが好ましく、これらの混合液であってもよい。

#### 【0027】

第 3 の溶媒であるアルコールの好ましくは、直鎖であっても分枝を有していても環状であってもよく、その中でも飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級～第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノールおよびシクロヘキサノールが含まれる。なおアルコールとしては、フッ素系アルコールも用いられる。例えば、2-フルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールなども挙げられる。さらに炭化水素は、直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンが含まれる。これらの第 3 の溶媒であるアルコールおよび炭化水素は単独でもよいし 2 種類以上の混合物でもよく特に限定されない。第 3 の溶媒としては、好ましい具体的化合物は、アルコールとしてはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、およびシクロヘキ

サノール、シクロヘキサン、ヘキサンを挙げることができ、特にはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールである。

#### 【0028】

以上の3種類の混合溶媒は、第1の溶媒が20～95質量%、第2の溶媒が2～60質量%さらに第3の溶媒が2～30質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第1の溶媒が30～90質量%であり、第2の溶媒が3～50質量%、さらに第3のアルコールが3～25質量%含まれることが好ましい。また特に第1の溶媒が30～90質量%であり、第2の溶媒が3～30質量%、第3の溶媒がアルコールであり3～15質量%含まれることが好ましい。なお、第1の溶媒が混合液で第2の溶媒を用いない場合は、第1の溶媒が20～90質量%、第3の溶媒が5～30質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第1の溶媒が30～86質量%であり、さらに第3の溶媒が7～25質量%含まれることが好ましい。以上の本発明で用いられる非塩素系有機溶媒は、さらに詳細には発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて12頁～16頁に詳細に記載されている。

#### 【0029】

一般的な方法でセルロースアセテート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドーブの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。

セルロースアセテートの量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

溶液は、常温（0乃至40℃）でセルロースアセテートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範

罎の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

#### 【0030】

各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。

#### 【0031】

加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。

容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、搔取翼を設けることが好ましい。

容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

#### 【0032】

冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。セルロースアセテートの有機溶媒として、メチレンクロリドを用いるのが一般的である。しかしながら、メチレンクロリドは地球環境、作業環境上有害なため、使用しないことが望まれている。メチレンクロリドを用いない有機溶媒系では通常の溶解法では溶解させることが困難であり、その場合、冷却溶解法が有効である。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。



冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを撹拌しながら徐々に添加する。

セルロースアセテートの量は、この混合物中に10乃至40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

#### 【0033】

次に、混合物を $-100$ 乃至 $-10^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $-80$ 乃至 $-10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50$ 乃至 $-20^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-50$ 乃至 $-30^{\circ}\text{C}$ ）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（ $-75^{\circ}\text{C}$ ）や冷却したジエチレングリコール溶液（ $-30$ 乃至 $-20^{\circ}\text{C}$ ）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。

冷却速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を、冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

#### 【0034】

さらに、これを $0$ 乃至 $200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $0$ 乃至 $150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0$ 乃至 $120^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $0$ 乃至 $50^{\circ}\text{C}$ ）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。

加温速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を、加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。

以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

#### 【0035】

冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

#### 【0036】

なお、セルロースアセテート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、33℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上で保持することが必要であり、ゲル相転移温度プラス10℃程度の温度で保持することが好ましい。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

#### 【0037】

調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造する。

ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18乃至35質量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、発明協会公開技報（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて25頁～30頁に詳細に記載され、流延（共流延を含む）、金属支持体、乾燥、剥離、延伸などに分類される。

#### 【0038】

ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好

ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。また、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化し、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である（例えば、特許文献1参照）。

#### 【0039】

また、調整したセルロースアセテート溶液（ドープ）を用いて1または2層以上の流延でフィルム化すべく、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを作製してもよい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が10～40%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。

#### 【0040】

セルロースアセテート溶液は、2層以上の複数のセルロースアセテート溶液を流延する場合、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアセテートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよい（特開昭61-158414号公報、特開平1-122419号公報、特開平11-198285号公報参照）。

また、2つの流延口からセルロースアセテート溶液を流延することによってもフィルム化することでもよい（特公昭60-27562号公報、特開昭61-94724号公報、特開平6-134933号公報参照）。

また、高粘度セルロースアセテート溶液の流れを低粘度のセルロースアセテート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアセテート溶液を同時に押出すセルロースアセテートフィルム流延方法でもよい（特開昭56-162617号公報参照）。

或いはまた2個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことでより、フィルムを作製することでもよい（特公昭44-20235号公報参照）。

#### 【0041】

流延するセルロースアセテート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアセテート溶液でもよく特に限定されない。複数のセルロースアセテート層に機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアセテート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。

さらにこのセルロースアセテート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層など）を同時に流延することもできる。

#### 【0042】

本発明の位相差膜は、セルロースアセテートフィルム上に共流延法または逐次流延法により、添加剤量の多い層（以下、「内層」と呼ぶ。）の外側に、添加剤量の少ない層（以下、「外層」と呼ぶ。）を積層して製造することができる。外層は片側のみ設けても構わないし、内層の両側に設けても構わない。

内層と外層のセルロースアセテートの種類は同じであっても構わないし、異なっても構わない。

外層の厚みは0.2乃至50  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.5乃至20  $\mu\text{m}$ が更に好ましく、0.5乃至5  $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

流延するための装置は、共流延の場合は、内部合流ダイ、先端合流ダイ等があり、逐次流延の場合は、エクストルージョンダイ等がある。

#### 【0043】

単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアセテート溶液を押出すことが必要であり、その場合セルロースアセテート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良であったりして問題となることが多い。この解決として、複数のセルロースアセテート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアセテート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。

#### 【0044】

セルロースアセテートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥

速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルホスフェート (TPP) およびビスフェニルジフェニルホスフェート (BDP)、トリクレジルホスフェート (TCP) が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート (DMP)、ジエチルフタレート (DEP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP)、ジフェニルフタレート (DPP) およびジエチルヘキシルフタレート (DEHP) が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル (OACTE) およびO-アセチルクエン酸トリブチル (OACTB) が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤 (DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP) が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。

可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至25質量%であることが好ましく、1乃至20質量%であることがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが最も好ましい。

#### 【0045】

セルロースアセテートフィルムには、劣化防止剤 (例、酸化防止剤、過酸化物質分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン) を添加してもよい (特開平3-199201号公報、特開平5-197073号公報、特開平6-107854号公報参照)。

#### 【0046】

劣化防止剤の添加量は、調製する溶液 (ドープ) の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト (滲み出し) が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT)、トリベンジルアミン (TBA) を挙げ

ることができる。

#### 【0047】

セルロースアセテートフィルムには、製造時のハンドリング性向上のために、片面または両面にマット剤とポリマーを含有するマット層を設けてもよい。マット剤およびポリマーについては特開平10-44327号公報に記載の素材を好適に用いることができる。

マット剤はドーブに混合して用いてもよい。

#### 【0048】

また、セルロースアセテート溶液には、必要に応じて更に種々の添加剤を溶液の調製前から調製後のいずれの段階で添加してもよい。添加剤としては、紫外線吸収剤、シリカ、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナなどの無機微粒子、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤などである。

#### 【0049】

さらに、剥離時の荷重を小さくするために剥離促進剤を添加してもよい。それらは、界面活性剤が有効でありリン酸系、スルホン酸系、カルボン酸系、ノニオン系、カチオン系など特に限定されない（特開昭61-243837号公報参照）

#### 【0050】

##### 〔セルロースアセテートフィルムの表面処理〕

セルロースアセテートフィルムには、表面処理を施してもよい。具体的方法としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理を実施する。

フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースアセテートフィルムの温度を $T_g$ 以下とすることが好ましい。

#### 【0051】

偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光膜との接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理を実施することが特に好ましく、さらに好ましくはアルカ

り処理である。

アルカリ処理では、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。

#### 【0052】

アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は0.1N乃至3.0Nであることが好ましく、0.5N乃至2.0Nであることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温乃至90℃の範囲が好ましく、40℃乃至70℃がさらに好ましい。これらのアルカリ溶液は水溶液でも良く、有機溶剤でも良い。有機溶剤の場合、低級アルコールが好ましく、より好ましくは炭素数が1から5のアルコールあるいはグリコールであり、より好ましくはエタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールである。さらに好ましくはiso-プロパノール、プロピレングリコールである。これらは混合して使用しても良い。さらに水や界面活性剤を添加しても良い。

好ましい例として下記溶液にアルカリを溶解したものを挙げることができる。

iso-プロパノール/プロピレングリコール/水 (70/15/15:体積比)

iso-プロパノール/水 (85/15:体積比)

iso-プロパノール/プロピレングリコール (85/15:体積比)

iso-プロパノール

これらのアルカリ溶液に浸漬しても良く、塗布（バー塗布、カーテン塗布等）しても良い。

#### 【0053】

本発明では、セルロースアセテートフィルムとその上に設けられる層（接着層、配向膜、あるいは光学異方性層）との接着を改善するために、接着層（下塗り層）を設けてもよい（特開平7-333433号公報参照）。接着層の厚みは0.1乃至2 $\mu$ であることが好ましく、0.2 $\mu$ 乃至1 $\mu$ であることがさらに好ましい。

#### 【0054】

本発明で作製されたセルロースアシレートの用途についてまず簡単に述べる。

本発明の光学フィルムは特に偏光板保護フィルム用として有用である。偏光板保護フィルムとして用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。得られたセルロースアシレートフィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに易接着加工を施してもよい（特開平6-94915号公報、特開平6-118232号公報参照）。

#### 【0055】

保護フィルム処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。

偏光板は偏光子及びその両面を保護する保護フィルムで構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成される。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶板へ貼合する面の反対面側に用いられる。又、セパレートフィルムは液晶板へ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶板へ貼合する面側に用いられる。液晶表示装置には通常2枚の偏光板の間に液晶を含む基板が配置されているが、本発明の光学フィルムを適用した偏光板保護フィルムはどの部位に配置しても優れた表示性が得られる。特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板保護フィルムには透明ハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けられるため、該偏光板保護フィルムをこの部分に用いることが特に好ましい。

#### 【0056】

本発明のセルロースアシレートフィルムは、様々な用途で用いることができ、液晶表示装置の光学補償シートとして用いると特に効果がある。本発明のセルロースアシレートフィルムは、様々な表示モードの液晶セルに用いることができる。TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Cr



ystal)、AFLC (Anti-ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Super Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned) およびHAN (Hybrid Aligned Nematic) のような様々な表示モードが提案されている。また、上記表示モードを配向分割した表示モードも提案されている。セルロースアシレートフィルムは、いずれの表示モードの液晶表示装置においても有効である。また、透過型、反射型、半透過型のいずれの液晶表示装置においても有効である。本発明のセルロースアシレートフィルムを、TNモードの液晶セルを有するTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。本発明のセルロースアシレートフィルムを、STNモードの液晶セルを有するSTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。一般的にSTN型液晶表示装置では、液晶セル中の棒状液晶性分子が $90 \sim 360$ 度の範囲にねじられており、棒状液晶性分子の屈折率異方性 ( $\Delta n$ ) とセルギャップ ( $d$ ) との積 ( $\Delta n \times d$ ) が $300 \sim 1,500$  nmの範囲にある。STN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開2000-105316号公報に記載がある。本発明のセルロースアシレートフィルムは、VAモードの液晶セルを有するVA型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として特に有利に用いられる。本発明のセルロースアシレートフィルムは、OCBモードの液晶セルを有するOCB型液晶表示装置あるいはHANモードの液晶セルを有するHAN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。

#### 【0057】

本発明のセルロースアシレートフィルムは、TN型、STN型、HAN型、GH (Guest-Host) 型の反射型液晶表示装置の光学補償シートとしても有利に用いられる。これらの表示モードは古くから良く知られている。TN型反射型液晶表示装置については、特開平10-123478号公報、WO9848320号、特許第3022477号公報に記載がある。

#### 【0058】

反射型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、国際公開特許出願W

000/65384号に記載がある。

本発明のセルロースアシレートフィルムは、ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) モードの液晶セルを有するASM型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。ASMモードの液晶セルは、セルの厚さが位置調整可能な樹脂スペーサーにより維持されているとの特徴がある。その他の性質は、TNモードの液晶セルと同様である。ASMモードの液晶セルとASM型液晶表示装置については、Kume et al., SID 98 Digest 1089 (1998) に記載がある。

#### 【0059】

以上述べてきたこれらの詳細なセルロースアシレートフィルムの用途は発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて45頁～59頁に詳細に記載されている。

#### 【0060】

以下では本発明で用いた測定方法、評価試験法について説明する。

##### (1 微小溶解熱の測定)

機能性添加剤の溶解熱（溶解エンタルピー $\Delta H$ ）は、微小溶解熱測定器として東京理工のマルチパーパスカロリメトリー（MPC-110）を用いて、下記のように測定した。

1-1 溶媒液、濃厚溶液の調整は予め、1L瓶に調整しておく。

##### 1-2 アンプル管の作製

(1) 添加剤（粉末固体）を乳鉢により粉碎し、粒状をそろえる。

(2) 微小溶解熱測定用のアンプル管に、測定する添加剤を所要量（252mg）計り取る。

(3) ガスバーナーにより、アンプル管のくびれ部分を十分に加熱し、アンプル管を封管する。

1-3 測定容器に、予め調整した溶媒液、或いは濃厚溶液を50g計り取る。この量は測定器にアンプル管をセットした時に、溶媒液にアンプルが完全に浸漬するのに十分な量として選定した。

1-4 アンプルシール機構を備えた測定器にアンプル管をセットし、溶媒液にアンプル管が浸漬するのを確認して測定容器をアンプルシール機構と密閉し、恒温槽（26.0℃）に入れ攪拌を開始する。

1-5 恒温槽に入れた測定器が、平衡温度に到達する（8～12時間程度）のを確認してアンプル管を破壊し、添加剤を溶媒液あるいは濃厚溶液に混合させる。

1-6 発生した全熱量を記録。

1-7 既知電圧を適当な時間、測定系に印加して発生したジュール熱を測定し、既知熱量と記録したチャートの面積の対応を各測定セルについて行なう。

1-8 ジュール熱と測定したサンプルの面積から、サンプルの溶解熱を算出。

#### 【0061】

##### （2 ガスクロマトグラフィー測定）

乾燥中のドーブの溶剤組成変化は下記のようにして行なった。

2-1 ドーブをガラス板上に流延し、乾燥時間に合わせてサンプルをかきとる、或いは剥ぎ取り、予め用意した1,3-ジオキソラン 30 gのねじ口瓶に溶解させる。4～12時間振とうし、溶媒が揮発しないようにするため測定するまで冷蔵庫に保存する。

2-2 ジオキソラン溶液をガスクロマトグラフィーにより成分分析する（予め各溶媒成分のピーク面積と濃度の標準校正曲線を作成しておく）。ガスクロマトグラフィーの条件詳細は次の通り。

（1）カラム：GASUKUROPuck54 3.1 m×3.2 mm φ

（2）流速：He 50 ml

（3）ガス圧：空気、水素 0.5 kgf/cm<sup>2</sup>

（4）昇温条件：初期 160℃ 初期時間 0分 昇温速度 2℃/分

2段目温度 200℃ 2段目時間 0分 総計時間 20分

#### 【0062】

##### （3 ヘイズ測定）

ヘイズ計（1001DP型、日本電色工業（株）製）を用いて測定した。

#### 【0063】

## 【実施例】

(本発明 1～5、比較例 1～3)

以下に本発明の実施例を記載するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(乾燥中の溶媒組成変化：ガスクロマトグラフィー測定)

ドープをガラス板上に流延し、乾燥時間毎に逐次ドープをジオキソランが入ったサンプル瓶に採取・溶解させて、ガスクロマトグラフィーによりドープ乾燥中の溶媒組成変化を調べた(表 1 に記載)。

【0064】

【表 1】

テスト		仕込み	乾燥時間							
			1分	2分	3分	4分	5分	6分	7分	8分
1	メチクロ	87	—	80	—	74	78	82	81	84
	メタノール	13		20		26	22	18	19	16
2	メチクロ	92	92	91	92	92	93	93	93	93
	メタノール	8	8	9	8	8	7	7	7	7

【0065】

仕込みドープのジクロロメタン、メタノールの重量組成比が 87/13 のものは乾燥途中でメタノール重量分率が極大値をとり(組成比は 74/26)、メタノールの割合が大きくなっていることが分かった。一方、ジクロロメタン、メタノールの重量組成比が 92/8 のものは、乾燥途中でメタノール重量分率は、同様に極大をとる(組成比は 91/9)ものの、メタノールの割合は仕込み組成比に比べてほとんど変化していない。

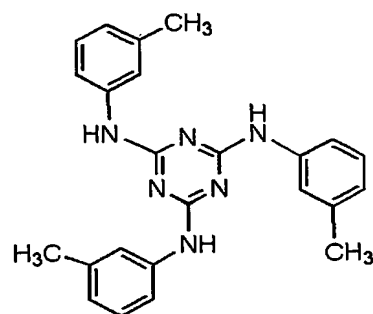
【0066】

(レターデーション制御剤の安定化エネルギー：微小溶解熱測定)

溶解熱測定時の母液の溶媒組成(重量%)、固形分組成(重量%)、アンブル管に封入するレターデーション制御剤の種類(化1、化2)と溶解熱測定の結果を表 2 に示した。

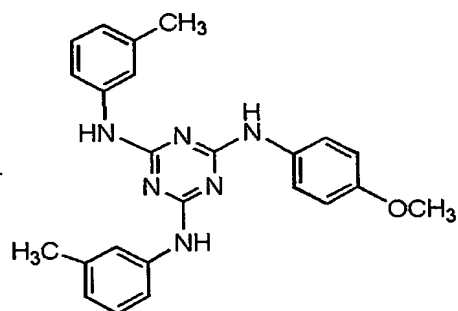
【0067】

【化1】



【0068】

【化2】



【0069】



表中、第一欄は溶解熱測定での識別番号を表し、(レターデーション制御剤) - (溶媒中のジクロロメタンの重量%) (系を構成する固形分の識別記号) で構成される。ここで、系を構成する要素の識別記号は、a はトリアセチルセルロース/可塑剤、b はトリアセチルセルロース、c は可塑剤を表している。例えば、2-87 a は、レターデーション制御剤が化2、溶媒組成(重量%) がジクロロメタン/メタノール=87/13、で系を構成する固形分はトリアセチルセルロースと可塑剤であることを示す。

溶解熱  $\Delta H_0$  は、(アンプル管を破壊する前の) 系内には固形分が存在せず、溶媒のみにレターデーション制御剤を溶解させた時に発生する溶解熱(吸熱)を表す。系内の固形分濃度を変えて溶解熱を測定すると減少するが、溶解熱の値が変化せずほぼ同じ値になったときに、飽和したと考え、そのときの溶解熱を  $\Delta H_s$  とし、飽和し始める時の系内の固形分濃度を溶解熱飽和固形分濃度(重量%) とした。

#### 【0071】

どの場合でみても、系内の固形分濃度を増加させていくと、溶解熱は固形分濃度0重量%の時の溶解熱と変わらない(溶解熱飽和固形分濃度は0)か、減少して飽和する。溶解熱が固形分濃度0%の時と変わらないのは、系内に存在する固形分により安定化されないことを示し、溶解熱が減少して飽和するのは、系内に存在する固形分により安定化され、その安定化の度合いはある固形分濃度(溶解熱飽和固形分濃度)以上では変わらず飽和していることを示している。この安定化の度合いは溶解熱の減少分である  $\Delta H_0 - \Delta H_s$  により表される。

系内にトリアセチルセルロースと可塑剤が存在するa、系内にトリアセチルセルロースのみが存在するbの場合、レターデーション制御剤は、化1、化2とも安定化されるが、安定化の度合いは化2が大きい。また、系内に可塑剤しか存在しないcの場合には、化1は安定化されず、化2のみが安定化される。

#### 【0072】

以上のことから、化1はトリアセチルセルロースから、化2はトリアセチルセルロースと可塑剤との両方から安定化され、後述のように化2の方がより泣き出しにくいことが分かる。また、トリアセチルセルロースと可塑剤が存在するaの

場合であるが、溶媒組成が変わることでもレターデーション制御剤が受ける安定化エネルギーが変化し、(ジクロロメタン／メタノール＝) 74／26 組成では何ら安定化相互作用が働かない。

表 1 のように乾燥過程で溶媒組成比は変化するため、初期仕込みの溶媒組成比が (ジクロロメタン／メタノール＝) 87／13 のものは乾燥途中で、74／26 の組成を経ることになり、系内はその組成において安定化作用を受けられずに不安定になる。従って、初期の溶媒組成が 87／13 のものよりも、溶媒組成が変化せず、安定化エネルギーが高い状態でほとんど変化しない 92／8 のほうがより安定である。

### 【0073】

(セルロースアセテートフィルムの作製)

本発明及び比較例で使用するセルロースアセテート溶液 (ドープ) を表 3～表 5 の組成で調製した。

### 【0074】

【表 3】

セルロースアセテート溶液組成	
セルロースアセテート (酢化度 60.9%)	100.0 重量部
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	7.8
ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	3.9
ジクロロメタン (第 1 溶媒)	534.9
メタノール (第 2 溶媒)	79.9
レターデーション制御剤	5.0
シリカ微粒子 (20 nm)	0.05

### 【0075】



【表 4】

セルロースアセテート溶液組成	
セルロースアセテート (酢化度 60.9%)	100.0 重量部
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	7.8
ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	3.9
ジクロロメタン (第1溶媒)	565.6
メタノール (第2溶媒)	49.2
レターデーション制御剤	5.0
シリカ微粒子 (20 nm)	0.05

【0076】

【表 5】

セルロースアセテート溶液組成	
セルロースアセテート (酢化度 60.9%)	100.0 重量部
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	7.8
ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	3.9
ジクロロメタン (第1溶媒)	455.0
メタノール (第2溶媒)	159.8
レターデーション制御剤	5.0
シリカ微粒子 (20 nm)	0.05

【0077】

表3～表5ではジクロロメタンとメタノールの溶媒組成 (重量%) が 87/13、92/8、74/26 とそれぞれ異なる。

本発明で添加するレターデーション制御剤は前記化1、化2 と同一の化合物を用いた。

【0078】

得られたドーブを、製膜バンド上に流延し、80℃で7分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は、レターデーション制御剤の種類に依らず、35質量%であつ

た。セルロースアセテートフィルムをバンドから剥離し、100℃で10分間乾燥し140℃で20分間乾燥させ、セルロースアセテートフィルムを得た。バンド上の乾燥風量は表6に記載した。

表2のレターデーション制御剤（化1、化2）の溶解熱測定から推定される安定化エネルギーと、ドープから得られたフィルムの泣き出しの結果を表6に示す。

【0079】

【表6】

	ドープ	レター デーシ ョン制 御剤	溶媒 組成	安定化 度合い <sup>1)</sup>	乾燥 風量 <sup>2)</sup>	泣き 出し
本発明 1	表3	化1	87/13	0.50	5	○
本発明 2	表3	化2	87/13	1.40	5	○
本発明 3	表4	化1	92/8	0.80	5	○
本発明 4	表4	化2	92/8	1.38	5	○
本発明 5	表4	化1	92/8	0.80	7	○
本発明 6	表4	化2	92/8	1.38	7	○
比較例 1	表5	化1	74/26	0	5	×
比較例 2	表5	化2	74/26	0	5	×

1) 安定化度合いは $\Delta H_0 - \Delta H_s$  [kcal/mol]で表した。

2) 乾燥風量はm/分で表した。

【0080】

初期溶媒組成がジクロロメタン／メタノール＝87／13のもの（本発明1、2）は、乾燥中に溶媒組成変化を起こし（表1）、添加剤にとって貧溶剤であるメタノールが最も多く存在するときで74／26の溶媒組成比となる。従って、レターデーション制御剤の泣き出しを防止するには、乾燥過程において終始、安定化エネルギーを供されるものほど、またその安定化エネルギーが大きいものほど泣き出しにくい。

## 【0081】

さらに、乾燥中にドーブの溶媒組成が変化することから、添加剤（レターデーション制御剤）の安定化エネルギーが変化して減少することでも泣き出し性が悪化する。

溶媒組成を92/8とすることで、乾燥中の溶媒組成変化にともなう安定化エネルギーの減少がないため、レターデーション制御剤である化1、化2はともにドーブ乾燥過程の系内で安定して存在することが可能となり、泣出せずに面状の良好なフィルムを得ることができた（本発明3～6）。

## 【0082】

一方、溶媒組成が74/26のドーブは安定化エネルギーが無い場合、系内で安定して存在することができず、ドーブを乾燥し膜を形成していく過程でレターデーション制御剤がフィルム表面に泣出した。良好な面状のフィルムを得ることができなかった（比較例1、2）。

## 【0083】

本発明のフィルムはいずれも10nm以下の良好なレターデーションを示した。さらに、これらのフィルムを製膜工程中の乾燥工程中にオンラインで、あるいはその後オフラインで100℃～130℃にて5%～30%MD、TD延伸した。これらは延伸倍率に比例して20nm～160nmのレターデーションを発現させることができた。ヘイズも測定したが、本発明のセルロースアシレートフィルムはいずれも0.5%以下であった。このようにして得られたセルロースアセレートフィルムを特開平10-48420実施例1に記載の液晶表示装置、特開平9-26572実施例1に記載のディスコティック液晶分子を含む光学的異方性層、ポリビニルアルコールを塗布した配向膜、特開2000-154261の図10～15に記載のOCB型液晶表示装置に用いたところ良好な性能が得られた。

## 【0084】

以上のように本発明では、溶解熱から推定される安定化エネルギーが溶媒組成、添加剤種に依存しそれらを調整することで泣出しを改善できることを見出した点がポイントである。また、乾燥中の溶媒組成がメタノールリッチな方向に変化することで、レターデーション制御剤の系内から受ける安定化エネルギーが減少

し、フィルム表面に泣出すことを見出したことがポイントである。そのため、溶媒組成変化が添加剤の安定化にとって、極力不利に働かないようにすることが重要である。溶媒組成がほとんど変化しない溶媒組成を見出し、泣き出しを改善した。

#### 【0085】

##### 【発明の効果】

本発明により、機能性添加剤のフィルム表面への滲み出しを抑えることができ、優れた面状のフィルムを連続して安定製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 添加剤がフィルム表面から析出するのを防ぎ、優れた面状のフィルムを効率的に生産できるセルロースアシレートフィルムの製造方法を提供すること。

【解決手段】 (a) セルロースアシレート、(b) 可塑剤、レターデーション制御剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤の少なくとも1つの添加剤及び(c) 有機溶媒からなるセルロースアシレート溶液であって、該添加剤(b)の有機溶媒への溶解熱 $\Delta H_0$ が、(a) セルロースアシレートのみを溶解させた溶液への溶解熱 $\Delta H_s$ より大きく、 $\Delta H_0 - \Delta H_s$ が $0.3 \text{ kcal/mol}$ 以上であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-315605
受付番号	50201639364
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年10月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月30日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 1 5 6 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社